

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-54283

(43)公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	
C 0 9 K 11/06		C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 17 頁)

(21)出願番号	特願平9-221199	(71)出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成9年(1997) 8月4日	(72)発明者	中塚 正勝 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72)発明者	北本 典子 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】

【解決手段】 一对の電極間に、一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含有する層を、少なくとも一層挟持してなる有機電界発光素子。

●式

(式中、R₁ ~R₈ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表し、X₁ およびX₂ は水素原子、アルキル基、アリール基またはアラキル基を表す。但し、R₁ ~R₈ の少なくとも3個は水素原子ではなく、X₁ とX₂ が同時に水素原子となることはない)

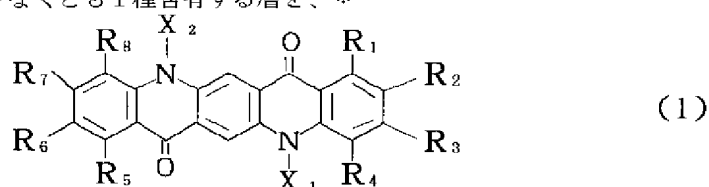
【効果】 発光輝度が優れた有機電界発光素子を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に、下記一般式(1)(化1)で表される化合物を少なくとも1種含有する層を、*

*少なくとも一層挟持してなる有機電界発光素子。

【化1】



(式中、R₁～R₈は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、X₁およびX₂は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表す。但し、R₁～R₈の少なくとも3個はハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基であり、X₁およびX₂が同時に水素原子となることはない)

【請求項2】 一般式(1)で表される化合物を含有する層が、発光層である請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 一般式(1)で表される化合物を含有する層が、電子注入輸送層である請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 一般式(1)で表される化合物を含有する層が、さらに発光性有機金属錯体を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 一对の電極間に、さらに、正孔注入輸送層を有する請求項1～4のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 一对の電極間に、さらに、電子注入輸送層を有する請求項1～5のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、無機電界発光素子は、例えば、バックライトなどのパネル型光源として使用されてきたが、該発光素子を駆動させるには、交流の高電圧が必要である。最近になり、発光材料に有機材料を用いた有機電界発光素子(有機エレクトロルミネッセンス素子:有機EL素子)が開発された〔Appl. Phys. Lett., 51、913 (1987)〕。有機電界発光素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陽極と陰極間に挟持された構造を有し、該薄膜に電子および正孔(ホール)を注入して、再結合※50

10※させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、この励起子が失活する際に放出される光を利用して発光する素子である。有機電界発光素子は、数V～数十V程度の直流の低電圧で、発光が可能であり、また蛍光性有機化合物の種類を選択することにより、種々の色(例えば、赤色、青色、緑色)の発光が可能である。このような特徴を有する有機電界発光素子は、種々の発光素子、表示素子等への応用が期待されている。しかしながら、一般に、発光輝度が低く、実用上充分ではない。

20 【0003】発光輝度を向上させる方法として、発光層として、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムをホスト化合物、クマリン誘導体、ピラン誘導体をゲスト化合物(ドーパント)として用いた有機電界発光素子が提案されている〔J. Appl. Phys., 65、3610 (1989)〕。また、発光層として、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムをホスト化合物、キナクリドン誘導体(例えば、キナクリドン)をゲスト化合物として用いた有機電界発光素子が提案されている(特開平3-255190号公報)。また、発光層として、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムをホスト化合物、5、12-ジメチルキナクリドン(“N, N'-ジメチルキナクリドン”)をゲスト化合物として用いた有機電界発光素子が提案されている〔Appl. Phys. Lett., 70、1665 (1997)〕。しかしながら、これらの発光素子も十分な発光輝度を有しているとは言い難い。また、キナクリドンおよび5、12-ジメチルキナクリドンを含む層と電極(例えば、陰極)との密着性は乏しく、長期間の使用に際しては、その改良が必要であることが判明した。現在では、一層高輝度に発光する有機電界発光素子が望まれている。

40 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、発光効率に優れ、高輝度に発光する有機電界発光素子を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、有機電界発光素子に関して鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、
①一对の電極間に、下記一般式(1)(化2)で表される化合物を少なくとも1種含有する層を少なくとも一層挟持してなる有機電界発光素子、

②一般式(1)で表される化合物を含有する層が、発光層である①記載の有機電界発光素子、

③一般式(1)で表される化合物を含有する層が、電子注入輸送層である①記載の有機電界発光素子、

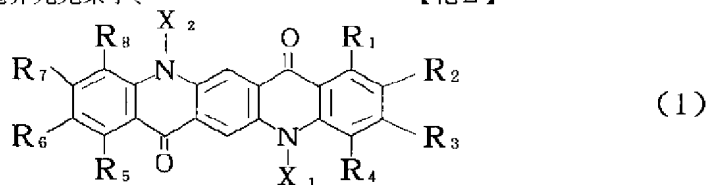
④一般式(1)で表される化合物を含有する層が、発光性有機金属錯体を含有することを特徴とする前記①～③のいずれかに記載の有機電界発光素子、

*⑤一对の電極間に、さらに、正孔注入輸送層を有する前記①～④のいずれかに記載の有機電界発光素子、

⑥一对の電極間に、さらに、電子注入輸送層を有する前記①～⑤のいずれかに記載の有機電界発光素子、に関するものである。

【0006】

【化2】



(式中、R₁～R₈は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、X₁およびX₂は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表す。但し、R₁～R₈の少なくとも3個はハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基であり、X₁およびX₂が同時に水素原子となることはな※

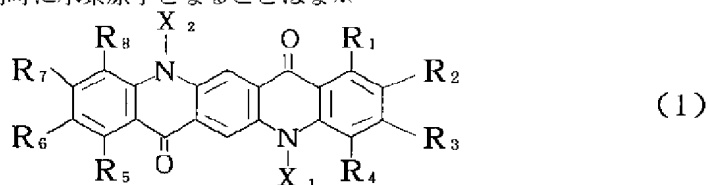
※い)

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。本発明の有機電界発光素子は、一对の電極間に、下記一般式(1)(化3)で表される化合物を少なくとも1種含有する層を少なくとも一層挟持してなるものである。

【0008】

【化3】



(式中、R₁～R₈は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、X₁およびX₂は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表す。但し、R₁～R₈の少なくとも3個はハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基であり、X₁およびX₂は同時に水素原子となることはない)

【0009】一般式(1)において、R₁～R₈は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。但し、R₁～R₈の少なくとも3個はハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基である。尚、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基などの炭素環式芳香族基、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基などの複素環式芳香族基を表す。

30★【0010】一般式(1)におけるR₁～R₈の具体例としては、水素原子；ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)；炭素数1～16の直鎖、分岐または環状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、3,3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、n-オクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-ヘキサデシル基など)；炭素数1～16の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、3,3-ジメチルブチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ

基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基など)；

【0011】あるいは炭素数4～16の置換または未置換のアリール基(例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-*n*-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、4-*n*-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-イソペンチルフェニル基、4-tert-ペンチルフェニル基、4-*n*-ヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-*n*-オクチルフェニル基、4-*n*-デシルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、5-インダニル基、1,2,3,4-テトラヒドロ-5-ナフチル基、1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフチル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-*n*-プロポキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基、4-*n*-ブトキシフェニル基、4-*n*-ペンチルオキシフェニル基、4-*n*-ヘキシルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-*n*-ヘプチルオキシフェニル基、4-*n*-オクチルオキシフェニル基、4-*n*-デシルオキシフェニル基、2,3-ジメトキシフェニル基、2,5-ジメトキシフェニル基、3,4-ジメトキシフェニル基、2-メトキシ-5-メチルフェニル基、3-メチル-4-メトキシフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、4-*n*-ブromoフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、2-クロロ-4-メチルフェニル基、3-クロロ-4-メチルフェニル基、2-クロロ-4-メトキシフェニル基、4-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、4-(4'-メチルフェニル)フェニル基、4-(4'-メトキシフェニル)フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-エトキシ-1-ナフチル基、6-メトキシ-2-ナフチル基、7-エトキシ-2-ナフチル基、2-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基など)である。

【0012】より好ましくは、水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基または炭素数6～10のアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基または炭素数6～10の炭素環式芳香族基である。但し、R₁～R₈の少なくとも3個はハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐ま

たは環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、より好ましくは、3～8個はハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、さらに好ましくは、3～6個はハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、特に好ましくは、3～4個はハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。

【0013】一般式(1)において、X₁ およびX₂ は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表す。但し、X₁ およびX₂ は同時に水素原子となることはない。好ましくは、水素原子、炭素数1～16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6～20の炭素環式芳香族基、炭素数4～20の複素環式芳香族基、炭素数7～20の炭素環式アラルキル基、あるいは炭素数4～20の複素環式アラルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1～10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6～10の炭素環式芳香族基、炭素数3～10の複素環式芳香族基、炭素数7～10の炭素環式アラルキル基、あるいは炭素数4～10の複素環式アラルキル基であり、特に好ましくは、水素原子、炭素数1～6の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6～10の炭素環式芳香族基、あるいは炭素数7～10の炭素環式アラルキル基である。

【0014】X₁ およびX₂ の直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、R₁～R₈ の具体例として挙げた分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基を例示することができる。また、X₁ およびX₂ の置換または未置換のアラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、フルフリル基、2-メチルベンジル基、3-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-*n*-ヘキシルベンジル基、3,4-ジメチルベンジル基、3-メトキシベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-*n*-ブトキシベンジル基、4-フルオロベンジル基、3-フルオロベンジル基、2-クロロベンジル基、4-クロロベンジル基などを挙げることができる。

【0015】本発明の有機電界発光素子においては、一般式(1)において、R₁～R₈ の少なくとも3個は、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換また

7

は未置換のアリール基を有し、且つX₁ およびX₂ が同時に水素原子となることはない化合物を、少なくとも1種使用することが大きな特徴であり、このことにより、高輝度に発光する有機電界発光素子を提供することが可能となる。理由は定かではないが、無置換のキナクリドン、およびその誘導体（例えば、5, 12-ジメチルキナクリドン）と、本発明に係る一般式(1)で表されるキナクリドン誘導体とは、その置換基の効果により、キ*

・例示化合物

番号

1. 5-エチル-2, 9, 11-トリメチルキナクリドン
2. 5, 12-ジメチル-2, 9, 11-トリメチルキナクリドン
3. 5, 12-ジエチル-1, 3, 8, 10-テトラメチルキナクリドン
4. 5, 12-ジメチル-1, 8-ジメチル-4, 11-n-ブチルキナクリドン
5. 5, 12-ジエチル-1, 4, 8, 11-テトラメチルキナクリドン
6. 5, 12-ジ-n-ブチル-1, 4, 8, 11-テトラメチルキナクリドン
7. 5, 12-ジ-n-ヘキシル-1, 4, 8, 11-テトラエチルキナクリドン
8. 5-メチル-12-エチル-1, 4, 8, 11-テトラメチルキナクリドン
9. 5-メチル-2, 4, 9, 11-テトラメチルキナクリドン
10. 5, 12-ジメチル-2, 4, 9, 11-テトラメチルキナクリドン
11. 5, 12-ジエチル-2, 4, 9, 11-テトラメチルキナクリドン
12. 5, 12-ジイソプロピル-2, 9-ジ-tert-ブチル-4, 11-ジメチルキナクリドン
13. 5, 12-ジフェニル-2, 4, 9, 11-テトラメチルキナクリドン

【0017】

30

14. 5, 12-ジベンジル-2, 4, 9, 11-テトラメチルキナクリドン
15. 5-メチル-2-n-ペンチルオキシ-9, 11-ジメトキシキナクリドン
16. 5-フェニル-2, 9, 11-トリメトキシキナクリドン
17. 5-フェネチル-2, 9, 11-トリメトキシキナクリドン
18. 5, 12-ジメチル-2, 4, 9, 11-テトラ-n-ブトキシキナクリドン
19. 5, 12-ジエチル-2, 4, 9, 11-テトラメトキシキナクリドン
20. 5, 12-ジ-n-ブチル-2, 4, 9, 11-テトラメトキシキナクリドン
21. 5, 12-ジ-n-オクチル-2, 4, 9, 11-テトラメトキシキナクリドン
22. 5, 12-ジ-n-ドデシル-2, 9-ジメトキシ-4, 11-ジ-n-ヘキシルオキシキナクリドン
23. 5, 12-ジフェニル-2, 4, 9, 11-テトラメトキシキナクリドン
24. 5-メチル-12-n-ブチル-2, 4, 9, 11-テトラエトキシキナクリドン

8

*ナクリドン誘導体の凝集状態が変化し、それにより物理的、電気的特性などが変化するであろうと推測することができる。

【0016】本発明に係る一般式(1)で表される化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、一般式(1)で表される化合物の命名は、例えば、Chem. Rev., 67, 1 (1967)に記載の方法に従った。

9

- 25. 5-エチル-12-フェニル-2, 4, 9, 11-テトラメトキシキナクリドン
- 26. 5-メチル-1, 4, 8, 11-テトラ-n-ブトキシキナクリドン
- 27. 5, 12-ジメチル-1, 4, 8, 11-テトラメトキシキナクリドン
- 28. 5, 12-ジエチル-1, 8-ジエトキシ-4, 11-イソプロボキシキナクリドン

【0018】

- 29. 5, 12-ジフェニル-1, 4, 8, 11-テトラメトキシキナクリドン
- 30. 5, 12-ジ(4'-メチルフェニル)-1, 4, 8, 11-テトラメトキシキナクリドン
- 31. 5-n-ペンチル-4, 11-ジメチル-2, 9-ジメトキシキナクリドン
- 32. 5, 12-ジメチル-4, 11-ジメチル-2, 9-ジメトキシキナクリドン
- 33. 5, 12-ジエチル-4, 11-ジメチル-2, 9-ジエトキシキナクリドン
- 34. 5, 12-ジ-n-ブチル-4, 11-ジメチル-2, 9-ジ-n-ブトキシキナクリドン
- 35. 5-メチル-12-n-ブチル-4, 11-ジメチル-2, 9-ジメトキシキナクリドン
- 36. 5, 12-ジフェニル-4, 11-ジメチル-2, 9-ジメトキシキナクリドン
- 37. 5-エチル-12-フェニル-4, 11-ジメチル-2, 9-ジメトキシキナクリドン
- 38. 5, 12-ジエチル-2, 9-ジメチル-4, 11-ジエトキシキナクリドン
- 39. 5, 12-ジ-n-ヘキシル-2, 9-ジメチル-4, 11-ジエトキシキナクリドン
- 40. 5, 12-ジメチル-2, 3, 11-トリフルオロキナクリドン

【0019】

- 41. 5, 12-ジエチル-1, 2, 4-トリクロロキナクリドン
- 42. 5, 12-ジ-n-ブチル-1, 4, 11-トリクロロキナクリドン
- 43. 5, 12-ジエチル-2, 3, 11-トリクロロキナクリドン
- 44. 5, 12-ジメチル-2, 4, 11-トリクロロキナクリドン
- 45. 5, 12-ジフェニル-3, 4, 11-トリクロロキナクリドン
- 46. 5, 12-ジメチル-1, 4, 8, 11-テトラフルオロキナクリドン
- 47. 5-メチル-2, 4, 9, 11-テトラフルオロキナクリドン
- 48. 5, 12-ジメチル-2, 4, 9, 11-テトラフルオロキナクリドン
- 49. 5, 12-ジエチル-1, 2, 8, 9-テトラクロロキナクリドン
- 50. 5, 12-ジメチル-1, 3, 8, 10-テトラクロロキナクリドン
- 51. 5, 12-ジシクロヘキシル-1, 3, 8, 10-テトラクロロキナクリドン
- 52. 5, 12-ジベンジル-1, 4, 8, 11-テトラクロロキナクリドン
- 53. 5, 12-ジメチル-2, 3, 9, 10-テトラクロロキナクリドン
- 54. 5, 12-ジイソプロピル-2, 3, 9, 10-テトラクロロキナクリドン

11

12

リドン

55. 5, 12-ジフェニル-2, 3, 9, 10-テトラクロロキナクリドン

56. 5, 12-ジエチル-2, 4, 9, 11-テトラクロロキナクリドン

【0020】

57. 5, 12-ジ-tert-ブチル-2, 4, 9, 11-テトラクロロキナクリドン

58. 5, 12-ジメチル-2, 4, 10, 11-テトラクロロキナクリドン

59. 5, 12-ジ-n-デシル-1, 2, 4, 8, 9, 11-ヘキサクロロキナクリドン

60. 5, 12-ジメチル-1, 8-ジメチル-3, 10-ジクロロキナクリドン

61. 5, 12-ジイソペンチル-1, 8-ジメチル-3, 10-ジクロロキナクリドン

62. 5, 12-ジエチル-2, 9-ジメチル-3, 10-ジクロロキナクリドン

63. 5, 12-ジメチル-2, 9-ジメチル-4, 11-ジクロロキナクリドン

64. 5, 12-ジメチル-4, 11-ジメチル-2, 9-ジフルオロキナクリドン

【0021】

65. 5, 12-ジフェニル-4, 11-ジエチル-2, 9-ジクロロキナクリドン

66. 5, 12-ジエチル-4, 11-ジメチル-2, 9-ジクロロキナクリドン

67. 5, 12-ジ(4'-メチルベンジル)-4, 11-ジメチル-2, 9-ジクロロキナクリドン

68. 5, 12-ジ-n-ヘキシル-4, 11-ジメチル-3, 10-ジクロロキナクリドン

69. 5, 12-ジメチル-1, 2, 8, 9-テトラフェニルキナクリドン

70. 5, 12-ジエチル-3, 4, 10, 11-テトラフェニルキナクリドン

71. 5, 12-ジイソブチル-1, 8-ジフェニル-4, 11-ジメチルキナクリドン

72. 5, 12-ジメチル-1, 8-ジフェニル-4, 11-ジメトキシキナクリドン

73. 5, 12-ジメチル-2, 9-ジフェニル-4, 11-ジエトキシキナクリドン

74. 5, 12-ジイソプロピル-2, 9-ジ(4'-メチルフェニル)-4, 11-ジメトキシキナクリドン

75. 5-エチル-12-フェニル-1, 8-ジフェニル-4, 11-ジクロロキナクリドン

【0022】本発明に係る一般式(1)で表される化合物は、其自体公知の方法に従って製造することができる。例えば、総説としてChem. Rev., 67, 1 (1967)およびその総説に引用されている文献に記載の方法に従って製造することができる。すなわち、例えば、2, 5-ジアニリノ置換テレフタル酸誘導体のナトリウムを、ポリリン酸の存在下で加熱、閉環することによりキナクリド*50

*ン誘導体を製造した後、塩基(例えば、水素化ナトリウム、ナトリウムメトキサイド、カリウム-tert-ブトキサイド、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム)の存在下で、X₁ 化剤または/およびX₂ 化剤〔例えば、X₁ のハロゲン化物または/およびX₂ のハロゲン化物〕を作作用させることにより製造することができる。

【0023】有機電界発光素子は、通常、一對の電極間

13

に、少なくとも1種の発光成分を含有する発光層を少なくとも一層挟持してなるものである。発光層に使用する化合物の正孔注入および正孔輸送、電子注入および電子輸送の各機能レベルを考慮し、所望に応じて、正孔注入輸送成分を含有する正孔注入輸送層または／および電子注入輸送成分を含有する電子注入輸送層を設けることもできる。例えば、発光層に使用する化合物の正孔注入機能、正孔輸送機能または／および電子注入機能、電子輸送機能が良好な場合には、発光層が正孔注入輸送層または／および電子注入輸送層を兼ねた型の素子の構成とすることができる。勿論、場合によっては、正孔注入輸送層および電子注入輸送層の両方の層を設けない型の素子（一層型の素子）の構成とすることもできる。また、正孔注入輸送層、電子注入輸送層および発光層のそれぞれの層は、一層構造であっても多層構造であってもよく、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれの層において、注入機能を有する層と輸送機能を有する層を別々に設けて構成することもできる。

【0024】本発明の有機電界発光素子において、一般式(1)で表される化合物は、正孔注入輸送成分、発光成分または電子注入輸送成分に用いることが好ましく、発光成分または電子注入輸送成分に用いることがより好ましい。本発明の有機電界発光素子においては、一般式(1)で表される化合物は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0025】本発明の有機電界発光素子の構成としては、特に限定するものではなく、例えば、(A)陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極型素子(図1)、(B)陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極型素子(図2)、(C)陽極／発光層／電子注入輸送層／陰極型素子(図3)、(D)陽極／発光層／陰極型素子(図4)などを挙げることができる。さらには、発光層を電子注入輸送層で挟み込んだ型の素子である(E)陽極／正孔注入輸送層／電子注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極型素子(図5)とすることもできる。(D)型の素子構成としては、発光成分を一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子は勿論であるが、さらには、例えば、(F)正孔注入輸送成分、発光成分および電子注入輸送成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子(図6)、(G)正孔注入輸送成分および発光成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子(図7)、または(H)発光成分および電子注入輸送成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子(図8)がある。

【0026】本発明の有機電界発光素子は、これらの素子構成に限るものではなく、それぞれの型の素子において、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層を複数層設けたりすることができる。また、それぞれの型の素子において、正孔注入輸送層と発光層との間に、正孔注入輸送成分と発光成分の混合層または／および発光層と電

14

子注入輸送層との間に、発光成分と電子注入輸送成分の混合層を設けることもできる。より好ましい有機電界発光素子の構成は、(A)型素子、(B)型素子、(C)型素子、(E)型素子、(F)型素子、(G)型素子または(H)型素子であり、さらに好ましくは、(A)型素子、(B)型素子、(C)型素子、(F)型素子または(H)型素子である。

【0027】本発明の有機電界発光素子としては、例えば、(図1)に示す(A)陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極型素子について説明する。

(図1)において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入輸送層、4は発光層、5は電子注入輸送層、6は陰極、7は電源を示す。

【0028】本発明の有機電界発光素子は、基板1に支持されていることが好ましく、基板としては、特に限定するものではないが、透明ないし半透明であることが好ましく、例えば、ガラス板、透明プラスチックシート(例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのシート)、半透明プラスチックシート、石英、透明セラミックスあるいはこれらを組み合わせた複合シートからなるものを挙げることができる。さらに、基板に、例えば、カラーフィルター膜、色変換膜、誘電体反射膜を組み合わせ、発光色をコントロールすることもできる。

【0029】陽極2としては、比較的仕事関数の大きい金属、合金または電気導性化合物を電極物質として使用することが好ましい。陽極に使用する電極物質としては、例えば、金、白金、銀、銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、バナジウム、タングステン、酸化錫、酸化亜鉛、ITO(インジウム・ティン・オキシライド)、ポリチオフェン、ポリピロールなどを挙げることができる。これらの電極物質は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。陽極は、これらの電極物質を、例えば、蒸着法、スパッタリング法等の方法により、基板の上に形成することができる。また、陽極は一層構造であってもよく、あるいは多層構造であってもよい。陽極のシート電気抵抗は、好ましくは、数百 Ω/\square 以下、より好ましくは、5~50 Ω/\square 程度に設定する。陽極の厚みは、使用する電極物質の材料にもよるが、一般に、5~1000nm程度、より好ましくは、10~500nm程度に設定する。

【0030】正孔注入輸送層3は、陽極からの正孔(ホール)の注入を容易にする機能、および注入された正孔を輸送する機能を有する化合物を含有する層である。正孔注入輸送層は、一般式(1)で表される化合物および／または他の正孔注入輸送機能を有する化合物(例えば、フタロシアニン誘導体、トリアリールメタン誘導体、トリアリールアミン誘導体、オキサゾール誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導

体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体などを少なくとも1種用いて形成することができる。尚、正孔注入輸送機能を有する化合物は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0031】本発明において用いる他の正孔注入輸送機能を有する化合物としては、トリアリールアミン誘導体（例えば、4, 4'-ビス〔N-フェニル-N-(4"-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニル、4, 4'-ビス〔N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニル、4, 4'-ビス〔N-フェニル-N-(3"-メトキシフェニル)アミノ〕ビフェニル、4, 4'-ビス〔N-フェニル-N-(1"-ナフチル)アミノ〕ビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビス〔N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニル、1, 1'-ビス〔4'-〔N, N-ジ(4"-メチルフェニル)アミノ〕フェニル〕シクロヘキサゲキサン、9, 10-ビス〔N-(4'-メチルフェニル)-N-(4"-n-ブチルフェニル)アミノ〕フェナントレン、3, 8-ビス(N, N-ジフェニルアミノ)-6-フェニルフェナントリジン、4-メチル-N, N-ビス〔4", 4"'-ビス〔N', N'-ジ(4-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニル-4-イル〕アニリン、N, N'-ビス〔4-(ジフェニルアミノ)フェニル〕-N, N'-ジフェニル-1, 3-ジアミノベンゼン、N, N'-ビス〔4-(ジフェニルアミノ)フェニル〕-N, N'-ジフェニル-1, 4-ジアミノベンゼン、5, 5"-ビス〔4-(ビス〔4-メチルフェニル)アミノ〕フェニル〕-2, 2': 5', 2"-ターチオフェン、1, 3, 5-トリス(ジフェニルアミノ)ベンゼン、4, 4', 4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン、4, 4', 4"-トリス〔N-(3"-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン、1, 3, 5-トリス〔N-(4-ジフェニルアミノフェニル)フェニルアミノ〕ベンゼンなど)、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体がより好ましい。一般式(1)で表される化合物と他の正孔注入輸送機能を有する化合物を併用する場合、正孔注入輸送層中に占める一般式(1)で表される化合物の割合は、好ましくは、0.1~40重量%程度に調製する。

【0032】発光層4は、正孔および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する化合物を含有する層である。発光層は、一般式(1)で表される化合物および/または他の発光機能を有する蛍光性化合物(例えば、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体、多環芳香族化合物〔例えば、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、デカシクレン、コロネン、テトラ

フェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、9, 10-ジフェニルアントラセン、9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、1, 4-ビス(9'-エチニルアントラセニル)ベンゼン、4, 4'-ビス(9"-エチニルアントラセニル)ビフェニル〕、トリアリールアミン誘導体〔例えば、正孔注入輸送機能を有する化合物として前述した化合物を挙げることができる〕、有機金属錯体〔例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(10-ベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾールの亜鉛塩、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの亜鉛塩、4-ヒドロキシシアクリジンの亜鉛塩〕、スチルベン誘導体〔例えば、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル〕、クマリン誘導体〔例えば、クマリン1、クマリン6、クマリン7、クマリン30、クマリン106、クマリン138、クマリン151、クマリン152、クマリン153、クマリン307、クマリン311、クマリン314、クマリン334、クマリン338、クマリン343、クマリン500〕、ピラン誘導体〔例えば、DCM1、DCM2〕、オキサゾン誘導体〔例えば、ナイルレッド〕、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ピラジン誘導体、ケイ皮酸エステル誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリビフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリターフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリナフチレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体などを少なくとも1種用いて形成することができる。

【0033】本発明の有機電界発光素子においては、発光層に一般式(1)で表される化合物を含有していることが好ましい。一般式(1)で表される化合物と他の発光機能を有する化合物を併用する場合、発光層中に占める一般式(1)で表される化合物の割合は、好ましくは、0.001~99.999重量%程度、より好ましくは、0.01~99.99重量%程度、さらに好ましくは、0.1~99.9重量%程度に調製する。

【0034】本発明において用いる他の発光機能を有する化合物としては、発光性有機金属錯体がより好ましい。例えば、J. Appl. Phys., 65, 3610 (1989)、特開平5-214332号公報に記載のように、発光層をホスト化合物とゲスト化合物(ドーパント)とより構成することもできる。一般式(1)で表される化合物を、ホスト化合物として用いて発光層を形成することができ、さらには、ゲスト化合物として用いて発光層を形成することもできる。一般式(1)で表される化合物を、ゲス

ト化合物として用いて発光層を形成する場合、ホスト化合物としては、発光性有機金属錯体が好ましい。この場合、発光性有機金属錯体に対して、一般式(1)で表される化合物を、好ましくは、0.001~40重量%程度、より好ましくは、0.01~30重量%程度、特に好ましくは、0.1~10重量%程度使用する。

【0035】一般式(1)で表される化合物と併用する発光性有機金属錯体としては、特に限定するものではないが、発光性有機アルミニウム錯体が好ましく、置換または未置換の8-キノリノラート配位子を有する発光性有機アルミニウム錯体がより好ましい。好ましい発光性有機金属錯体としては、例えば、一般式(a)~一般式(c)で表される発光性有機アルミニウム錯体を挙げることができる。



(式中、Qは置換または未置換の8-キノリノラート配位子を表す)



(式中、Qは置換8-キノリノラート配位子を表し、O-Lはフェノラート配位子であり、Lはフェニル部分を含む炭素数6~24の炭化水素基を表す)



(式中、Qは置換8-キノリノラート配位子を表す)

【0036】発光性有機金属錯体の具体例としては、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4,5-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4,6-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(フェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3-フェニルフェノラート)アルミニウム、

【0037】ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,3-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,6-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,4-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,5-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノ

ラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,6-ジフェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)

(2,4,6-トリフェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,6-トリメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,5,6-テトラメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(2-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3,5-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラート)アルミニウム、

【0038】ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)アルミニウムなどを挙げることができる。勿論、発光性有機金属錯体は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0039】電子注入輸送層5は、陰極からの電子の注入を容易にする機能、そして注入された電子を輸送する機能を有する化合物を含有する層である。電子注入輸送層は、一般式(1)で表される化合物および/または他の電子注入輸送機能を有する化合物(例えば、有機金属錯体〔例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(10-ベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム〕、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド

誘導体など)を少なくとも1種用いて形成することができる。本発明の有機電界発光素子においては、電子注入輸送層に、一般式(1)で表される化合物を含有していることが好ましい。一般式(1)で表される化合物と他の電子注入輸送機能を有する化合物を併用する場合、電子注入輸送層中に占める一般式(1)で表される化合物の割合は、好ましくは、0.1重量%以上、より好ましくは、0.1~40重量%程度、さらに好ましくは、0.2~30重量%程度、特に好ましくは、0.5~20重量%程度に調製する。本発明においては、一般式(1)で表される化合物と有機金属錯体〔例えば、前記一般式(a)~一般式(c)で表される化合物〕を併用して、電子注入輸送層を形成することは好ましい。

【0040】陰極6としては、比較的仕事関数の小さい金属、合金または電気導性化合物を電極物質として使用することが好ましい。陰極に使用する電極物質としては、例えば、リチウム、リチウム-インジウム合金、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、カルシウム、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、インジウム、ルテニウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、アルミニウム、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-カルシウム合金、アルミニウム-マグネシウム合金、グラファイト薄膜等を挙げることができる。これらの電極物質は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0041】陰極は、これらの電極物質を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオン化蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等の方法により、電子注入輸送層の上に形成することができる。また、陰極は一層構造であってもよく、あるいは多層構造であってもよい。尚、陰極のシート電気抵抗は、数百 Ω/\square 以下に設定するのが好ましい。陰極の厚みは、使用する電極物質の材料にもよるが、一般に、5~1000nm程度、より好ましくは、10~500nm程度に設定する。尚、有機電界発光素子の発光を効率よく取り出すために、陽極または陰極の少なくとも一方の電極が、透明ないし半透明であることが好ましく、一般に、発光光の透過率が70%以上となるように陽極の材料、厚みを設定することがより好ましい。

【0042】また、本発明の有機電界発光素子においては、その少なくとも一層中に、一重項酸素クエンチャーが含有されていてもよい。一重項酸素クエンチャーとしては、特に限定するものではなく、例えば、ルブレン、ニッケル錯体、ジフェニルイソベンゾフランなどが挙げられ、特に好ましくは、ルブレンである。一重項酸素クエンチャーが含有されている層としては、特に限定するものではないが、好ましくは、発光層または正孔注入輸送層であり、より好ましくは、正孔注入輸送層である。尚、例えば、正孔注入輸送層に一重項酸素クエンチャーを含有させる場合、正孔注入輸送層中に均一に含有させ

てもよく、正孔注入輸送層と隣接する層(例えば、発光層、発光機能を有する電子注入輸送層)の近傍に含有させてもよい。一重項酸素クエンチャーの含有量としては、含有される層(例えば、正孔注入輸送層)を構成する全体量の0.01~50重量%、好ましくは、0.05~30重量%、より好ましくは、0.1~20重量%である。

【0043】正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の形成方法に関しては、特に限定するものではなく、例えば、真空蒸着法、イオン化蒸着法、溶液塗布法(例えば、スピンコート法、キャスト法、ディップコート法、バーコート法、ロールコート法、ラングミュア・ブロゼット法など)により薄膜を形成することにより作製することができる。真空蒸着法により、各層を形成する場合、真空蒸着の条件は、特に限定するものではないが、 10^{-5} Torr程度以下の真空下で、50~400℃程度のボート温度(蒸着源温度)、-50~300℃程度の基板温度で、0.005~50nm/sec程度の蒸着速度で実施することが好ましい。この場合、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層は、真空下で、連続して形成することにより、諸特性に一層優れた有機電界発光素子を製造することができる。真空蒸着法により、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層を、複数の化合物を用いて形成する場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して、共蒸着することが好ましい。

【0044】溶液塗布法により、各層を形成する場合、各層を形成する成分あるいはその成分とバインダー樹脂等を、溶媒に溶解、または分散させて塗布液とする。正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の各層に使用しうるバインダー樹脂としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチレン、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルスルホン、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体等の高分子化合物が挙げられる。バインダー樹脂は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0045】溶液塗布法により、各層を形成する場合、各層を形成する成分あるいはその成分とバインダー樹脂等を、適当な有機溶媒(例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1-メチルナフタレン等の炭化水素系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、例えば、ジクロロメ

21

タン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶媒、例えば、メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール等のエーテル系溶媒、例えば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルフォキサイド等の極性溶媒)および/または水に溶解、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により、薄膜を形成することができる。

【0046】尚、分散する方法としては、特に限定するものではないが、例えば、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、アトライター、ホモジナイザー等を用いて微粒子状に分散することができる。塗布液の濃度に関しては、特に限定するものではなく、実施する塗布法により、所望の厚みを作製するに適した濃度範囲に設定することができ、一般には、0.1~50重量%程度、好ましくは、1~30重量%程度の溶液濃度である。尚、バインダー樹脂を使用する場合、その使用量に関しては、特に限定するものではないが、一般には、各層を形成する成分に対して(一層型の素子を形成する場合には、各成分の総量に対して)、5~99.9重量%程度、好ましくは、10~99重量%程度、より好ましくは、15~90重量%程度に設定する。

【0047】正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の膜厚に関しては、特に限定するものではないが、一般に、5nm~5μm程度に設定することが好ましい。尚、作製した素子に対し、酸素や水分等との接触を防止する目的で、保護層(封止層)を設けたり、また素子を、例えば、パラフィン、流動パラフィン、シリコンオイル、フルオロカーボン油、ゼオライト含有フルオロカーボン油などの不活性物質中に封入して保護することができる。保護層に使用する材料としては、例えば、有機高分子材料(例えば、フッ素化樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチレン、ポリフェニレンオキサイド)、無機材料(例えば、ダイヤモンド薄膜、アモルファスシリカ、電気絶縁性ガラス、金属酸化物、金属窒化物、金属炭素化物、金属硫化物)、さらには光硬化性樹脂などを挙げることができ、保護層に使用する材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。保護層は、一層構造であってもよく、また多層構造であってもよい。

22

【0048】また、電極に保護膜として、例えば、金属酸化膜(例えば、酸化アルミニウム膜)、金属フッ化膜を設けることもできる。また、例えば、陽極の表面に、例えば、有機リン化合物、ポリシラン、芳香族アミン誘導体、フタロシアニン誘導体から成る界面層(中間層)を設けることもできる。さらに、電極、例えば、陽極はその表面を、例えば、酸、アンモニア/過酸化水素、あるいはプラズマで処理して使用することもできる。

【0049】本発明の有機電界発光素子は、一般に、直流駆動型の素子として使用されるが、パルス駆動型または交流駆動型の素子としても使用することができる。尚、印加電圧は、一般に、2~30V程度である。本発明の有機電界発光素子は、例えば、パネル型光源、各種の発光素子、各種の表示素子、各種の標識、各種のセンサーなどに使用することができる。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torrに減圧した。まず、ITO透明電極上に、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]ビフェニルを、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムと5,12-ジメチル-2,9,11-トリメチルキナクリドン(例示化合物番号2の化合物)を、異なる蒸着源から、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに共蒸着(重量比100:0.5)し、電子注入輸送層を兼ねた発光層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、55mA/cm²の電流が流れた。輝度2360cd/m²の緑色の発光が確認された。

【0051】実施例2~13

実施例1において、発光層の形成に際して、例示化合物番号2の化合物を使用する代わりに、例示化合物番号3の化合物(実施例2)、例示化合物番号5の化合物(実施例3)、例示化合物番号10の化合物(実施例4)、例示化合物番号16の化合物(実施例5)、例示化合物番号19の化合物(実施例6)、例示化合物番号24の化合物(実施例7)、例示化合物番号27の化合物(実

施例8)、例示化合物番号32の化合物(実施例9)、例示化合物番号38の化合物(実施例10)、例示化合物番号46の化合物(実施例11)、例示化合物番号64の化合物(実施例12)、例示化合物番号72の化合物(実施例13)を使用した以外は、実施例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。それぞれの素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第1表(表1)に示した。

【0052】比較例1

実施例1において、発光層の形成に際して、例示化合物番号2の化合物を使用せずに、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムだけを用いて、50nmの厚さに蒸着し、発光層とした以外は、実施例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。この素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第1表に示した。

10

*比較例2

実施例1において、発光層の形成に際して、例示化合物番号2の化合物を使用する代わりに、キナクリドンを使用した以外は、実施例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。この素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第1表に示した。

【0053】比較例3

実施例1において、発光層の形成に際して、例示化合物番号2の化合物を使用する代わりに、5,12-ジメチルキナクリドンを使用した以外は、実施例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。この素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を第1表に示した。

【0054】

【表1】

*

第1表

有機電界 発光素子	輝度 (cd/m^2)	電流密度 (mA/cm^2)
実施例2	2360	55
実施例3	2340	54
実施例4	2330	53
実施例5	2360	56
実施例6	2380	57
実施例7	2350	55
実施例8	2340	56
実施例9	2330	57
実施例10	2350	55
実施例11	2340	56
実施例12	2330	54
実施例13	2360	56
比較例1	1170	82
比較例2	1550	74
比較例3	1650	57

【0055】実施例14

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torrに減圧した。まず、ITO透明電極上に、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]ビフェニルを、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、トリ※50

※ス(8-キノリノラート)アルミニウムと例示化合物番号8の化合物を、異なる蒸着源から蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに共蒸着(重量比100:1.0)し、電子注入輸送層を兼ねた発光層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、58mA/cm²の電流が流れた。輝度

25

2350cd/m²の緑色の発光が確認された。

【0056】実施例15

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torr に減圧した。まず、ITO透明電極に、4, 4'-ビス〔N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニルを、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムと例示化合物番号36の化合物を、異なる蒸着源から、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに共蒸着(重量比100:2.0)し、電子注入輸送層を兼ねた発光層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、57mA/cm²の電流が流れた。輝度2240cd/m²の緑色の発光が確認された。

【0057】実施例16

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torr に減圧した。まず、ITO透明電極上に、4, 4'-ビス〔N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニルを、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウムと例示化合物番号48の化合物を、異なる蒸着源から、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに共蒸着(重量比100:4.0)し、発光層とした。次に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、60mA/cm²の電流が流れた。輝度2180cd/m²の緑色の発光が確認された。

【0058】実施例17

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超

26

音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torr に減圧した。まず、ITO透明電極上に、4, 4', 4"-トリス〔N-(3'-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミンを、蒸着速度0.1nm/secで30nmの厚さに蒸着し、第一正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、4, 4'-ビス〔N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニルを、蒸着速度0.2nm/secで45nmの厚さに蒸着し、第二正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムと例示化合物番号11の化合物を、異なる蒸着源から、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに共蒸着(重量比100:1.0)し、発光層とした。さらにその上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、58mA/cm²の電流が流れた。輝度2840cd/m²の緑色の発光が確認された。

【0059】実施例18

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torr に減圧した。まず、ITO透明電極上に、4, 4'-ビス〔N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニルを、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエンを、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、発光層とした。次いで、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムと例示化合物番号52の化合物を、異なる蒸着源から、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに共蒸着(重量比100:4.0)し、電子注入輸送層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、14Vの直流電圧を印加したところ、52mA/cm²の電流が流れた。輝度1970cd/m²の青色の発光が確認された。

【0060】実施例19

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torr に減圧した。まず、ITO透明電極上に、4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ]ビフェニルを、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムと例示化合物番号33の化合物を、異なる蒸着源から、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに共蒸着(重量比100:1.0)し、発光層とした。次いで、その上に、1, 3-ビス[5'-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2'-イル]ベンゼンを、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、14Vの直流電圧を印加したところ、48mA/cm²の電流が流れた。輝度1840cd/m²の緑色の発光が確認された。

【0061】実施例20

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した。次に、ITO透明電極上に、ポリ-N-ビニルカルバゾール(重量平均分子量150000)、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン(青色の発光成分)、例示化合物番号14の化合物、およびDCM1["4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4'-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン"(オレンジ色の発光成分)]を、それぞれ重量比100:5:3:2の割合で含有する3重量%ジクロロエタン溶液を用いて、ディップコート法により、400nmの厚さの発光層を形成した。次に、この発光層を有するガラス基板を、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torr に減圧した。さらに、発光層の上に、3-(4'-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4"-ビフェニル)-1, 2, 4-トリアゾールを、蒸着速度0.2nm/secで20nmの厚さに蒸着した後、さらにその上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを、蒸着速度0.2nm/secで30nmの厚さに蒸着し電子注入輸送層とした。さらにその上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったま

ま実施した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、12Vの直流電圧を印加したところ、74mA/cm²の電流が流れた。輝度1420cd/m²の白色の発光が確認された。

【0062】実施例21

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した。次に、ITO透明電極上に、ポリ-N-ビニルカルバゾール(重量平均分子量150000)、1, 3-ビス[5'-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2'-イル]ベンゼンおよび例示化合物番号31の化合物を、それぞれ重量比100:30:1の割合で含有する3重量%ジクロロエタン溶液を用いて、ディップコート法により、300nmの厚さの発光層を形成した。次に、この発光層を有するガラス基板を、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torr に減圧した。さらに、発光層の上に、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、15Vの直流電圧を印加したところ、76mA/cm²の電流が流れた。輝度1380cd/m²の緑色の発光が確認された。

【0063】比較例4

実施例21において、発光層の形成に際して、例示化合物番号31の化合物の代わりに、5, 12-ジメチルキナクリドンを使用した以外は、実施例21に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、15Vの直流電圧を印加したところ、86mA/cm²の電流が流れた。輝度680cd/m²の緑色の発光が確認された。

【0064】実施例22

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した。次に、ITO透明電極上に、ポリカーボネート(重量平均分子量50000)、4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムおよび例示化合物番号68の化合物を、それぞれ重量比100:40:60:1の割合で含有する3重量%ジクロロエタン溶液を用いて、ディップコート法により、300nmの厚さの発光層を形成した。次に、この発光層を有するガラス基板を、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torr に減圧した。さらに、発光層の上に、マグネシウムと銀を、蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光

素子を作製した。作製した有機電界発光素子に、乾燥雰囲気下、15Vの直流電圧を印加したところ、66mA/cm²の電流が流れた。輝度770cd/m²の緑色の発光が確認された。

【0065】実施例23

ガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した。次に、ガラス基板上に、例示化合物番号10の化合物を、蒸着速度0.2nm/secで100nmの厚さに蒸着した。その上に、マ

10

【0066】比較例5

実施例23において、例示化合物番号10の化合物の代わりに、キナクリドンを使用した以外は、実施例23に記載の方法により陰極を蒸着した薄膜を作製した。その後、陰極上にスコッチテープを張り付けた後、スコッチテープを剥離したところ、陰極とキナクリドンの薄膜の間で剥離し、陰極との密着力は不良であることが判明した。

20

【0067】比較例6

実施例23において、例示化合物番号10の化合物の代わりに、5,12-ジメチルキナクリドンを使用した以外は、実施例23に記載の方法により陰極を蒸着した薄膜を作製した。その後、陰極上にスコッチテープを張り

30

【0068】

【発明の効果】本発明により、発光輝度が優れた有機電界発光素子を提供することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子の一例(A)の概略構造図である。

【図2】有機電界発光素子の一例(B)の概略構造図である。

【図3】有機電界発光素子の一例(C)の概略構造図である。

【図4】有機電界発光素子の一例(D)の概略構造図である。

【図5】有機電界発光素子の一例(E)の概略構造図である。

【図6】有機電界発光素子の一例(F)の概略構造図である。

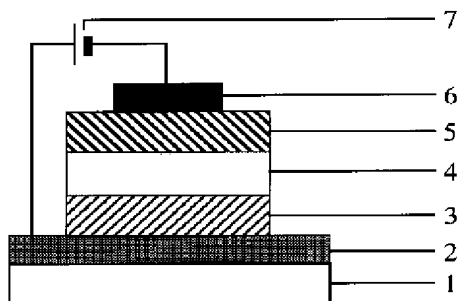
【図7】有機電界発光素子の一例(G)の概略構造図である。

【図8】有機電界発光素子の一例(H)の概略構造図である。

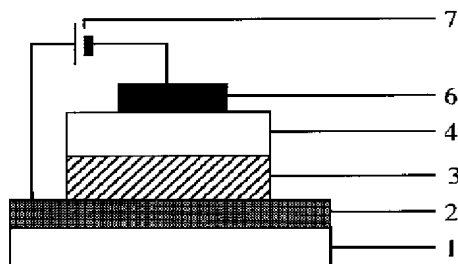
【符号の説明】

- 1 : 基板
- 2 : 陽極
- 3 : 正孔注入輸送層
- 3a : 正孔注入輸送成分
- 4 : 発光層
- 4a : 発光成分
- 5 : 電子注入輸送層
- 5'' : 電子注入輸送層
- 5a : 電子注入輸送成分
- 6 : 陰極
- 7 : 電源

【図1】



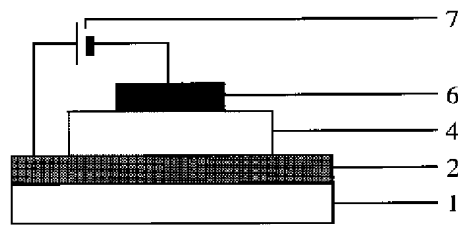
【図2】



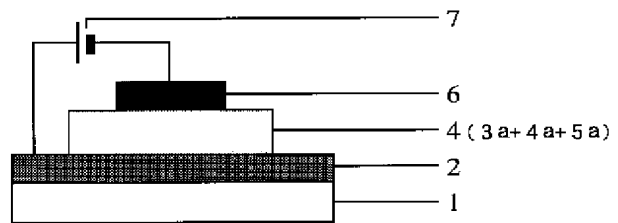
【図3】



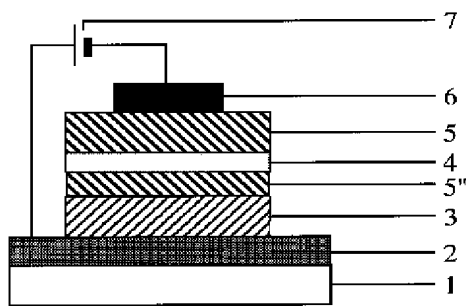
【図4】



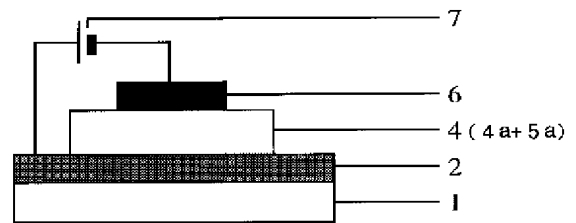
【図6】



【図5】



【図8】



【図7】



PAT-NO: JP411054283A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11054283 A
TITLE: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT
PUBN-DATE: February 26, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKATSUKA, MASAKATSU	
KITAMOTO, NORIKO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI CHEM INC	N/A

APPL-NO: JP09221199
APPL-DATE: August 4, 1997

INT-CL (IPC): H05B033/14 , C09K011/06 , H05B033/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an element superior in luminous efficiency and luminescent at high luminance by holding at least one layer containing at least one kind of specific compound between a pair of electrodes.

SOLUTION: A compound is expressed by a formula, where R1-R8 each represents a hydrogen atom, a halogen atom, a straight chain,

branched or cyclic alkyl group, a straight chain, branched or cyclic alkoxy group or a substituted or unsubstituted aryl group. X1 and X2 each represents a hydrogen atom, a straight chain, branched or cyclic alkyl group, a substituted or unsubstituted aryl group, or a substituted or unsubstituted aralkyl group, but at least three from among R1-R8 are a halogen atom, a straight chain, branched or cyclic alkyl group, a straight chain, branched or cyclic alkoxy group, or a substituted or unsubstituted aryl group, and there is no case of X1 and X2 being hydrogen atoms at the same time. Five-ethyl-2,9,11-trimethylquinacridon or the like is used. A layer containing the compound expressed by the formula is a luminous layer or an electron injection layer, alternatively it is desirable that a luminescent organic metal be contained further.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO